

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI05/000008

International filing date: 05 January 2005 (05.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI  
Number: 20040011  
Filing date: 07 January 2004 (07.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 March 2005 (16.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Helsinki 24.2.2005

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant Karvinen, Saila  
Pori

Patenttihakemus nro  
Patent application no 20040011

Tekemispäivä  
Filing date 07.01.2004

Kansainvälinen luokka  
International class C09D

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä pintojen käsittelymiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patentti vaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract, originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1142/2004 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1142/2004 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FI-00101 Helsinki, FINLAND

L1

**Menetelmä pintojen käsittelemiseksi**

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää erilaisten pintojen likaantumisen vähentämiseksi.

5

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 10 mukaista käyttöä.

10 Sekä yksityisasuntojen että julkisten rakennusten ikkunat etenkin kaupungeissa joudutaan pesemään normaalisti useita kertoja vuodessa. Auton ikkunat joudutaan pesemään perusteellisemmin jopa päivittäin, jos ilmassa lentää erityisen paljon pölyä, kuten siitepölyä, tai syksyisillä loskakeleillä.

15 Vastaavalla tavalla erilaiset keraamiset tai lasikeraamiset pinnat, kuten kylpyhuoneiden tai keittiön kaakelit, emaloidut pinnat tai metalliset pinnat, kuten lieden pinta, uunin sisäpinnat tai lavuaari ja wc-pönttö ovat pintoja, joita joudutaan puhdistamaan varsin usein, jopa päivittäin tai useita kertoja päivässä. Samoin maalatut tai lakatut pinnat, kuten keittiökaappien tai kylpyhuoneen kaappien pinnat ja ovet, maalatut seinät keittiössä ja kylpyhuoneessa tai auton maalipinta jne. tarvitsevat varsin usein puhdistamista.

20 Tyypillisesti pesussa käytetään tensidejä ja pesuainekoostumuksessa on mukana myös liuottimia, kuten alempia alkoholeja, erityisesti isopropanolia. Tyypilliset tensidit ovat ns. kaksipäisiä, joissa toinen pää on hydrofiilinen ja toinen lyofiilinen, tai toinen pää on varautunut ja toinen varaukseton. Tunnetaan myös arofoteerisiä pinta-aktiivisia aineita, jotka vaihtavat molekyylin varausta pH:n funktiona,

25

Nämä pinta-aktiiviset aineet tyypillisesti ympäröivät likapartikkelin ja irrottavat sen siten alustastaan. Likapartikkelit puolestaan kiinnittyvät alustansa sähkövarauksella ja erittäin pienet partikkelit myös ns. van der Waalsin voimilla ("läheisyysvoima"). Pienet partikkelit saavat varauksensa monesta lähteestä, yleensä se syntyy triboelektrisesti eli hankauksella.

30

Tämän lisäksi on ns. rasvalikaa, jossa rasvamaiset tai öljymäiset molekyylit kondensoituvat ilmasta pintoihin ja keräävät ilmastasta yhä enemmän samanlaista ainesta pintaan. Kunnollinen pesuaine sekä liuottaa sanottua rasvaa että ympäröi likapartikkelit kerroksella, joka suuntaa sen hydrofiilisenä pesuvedeen.

Tensidit voivat olla synteettisiä tai kasviperäisiä. Yleensä kasviperäiset tensidit hajoavat jätevesissä nopeammin kuin synteettiset tensidit. Liuotinaineista vesiliukoiset glykolit ja alkoholit, kuten isopropanoli, propyleeniglykoli ja glyseroli ovat luonnossa nopeasti hajoavia yhdisteitä. Sen sijaan aromaattiset ja klooratut hiilivedyt ovat huonosti hajoavia ja haitallisia liuottimia. Niitä on lähinnä erikoispuhdistusaineissa. Joissakin yleispuhdistus-  
5 aineissa on alifaattisia hiilivetyjä liuottimina. Ne ovat helpommin biohajoavia kuin aromaattiset hiilivedyt, mutta eivät harmittomia.

Pesuaineiden runsas käyttö on kallista ja ympäristön kannalta haitallista. Jatkuva pesi-  
10 minen ja puhdistaminen vie myös varsin paljon aikaa.

Olisi siksi toivottavaa saada aikaan ratkaisu erilaisten lasipintojen, kuten esimerkiksi rakennusten ja auton ikkunoiden sekä erilaisten keraamisten pintojen, kuten kaakeli-  
laattojen tai sen tapaisten likaantuvien pintojen puhdistamiseksi ja käsittelmiseksi siten,  
15 että puhtaus säilyy mahdollisimman kauan, mikä vähentää pesuaineiden käytön tarvetta ja pesuun tarvittavaa aikaa.

Pinta, johon liian halutaan olevan tarttumaton, on oltava luonteeltaan sellainen, että rasva ja öljy tai yleensä hiilivedyt eivät siihen kondensoidu ja että likapartikkelin varaus purkautuu  
20 ennen kuin se ehtii kiinnittyä pintaan. Eräs tunnettu tapa ratkaista ongelma on muodostaa pintaan kerros, jossa joko ei ole varauksia tai joka purkaa sähkövarauksia. Niinpä US-patentissa 5,723,172 on esitetty, miten lasin pintaan muodostetaan pintaa suojaava kerros kondensoimalla siihen silaaneja ja orgaanista kaasua, esim. butaania, jolla saadaan lasi vähemmän likaa kerääväksi ja vähemmän naarmuttuvaksi. US-patentissa 5,789,036  
25 kerrotaan, kuinka ikkunalasin pinta saadaan vähemmän likaantuvaksi käsittelemällä se veteen liukenemattomalla pinta-aktiivisella aineella, kuten sulfodioktyylicsterillä ja fluoroalkyylikarboksylaatilla, jotka applikoidaan pintaan liuottimen avulla. US-patentissa 5,759,618 kuvataan, että lasin pinta saadaan vettä ja likaa hylkiväksi käsittelemällä se ensiksi happoliuoksella, joka sisältää fluorivetyhappoa, rikkihappoa ja fosforihappoa, ja  
30 tämän jälkeen käsittelemällä pinta alkoksi-alkyl-silaaneilla.

Muitakin silaani- ja/tai fluoriyhdisteillä käsiteltyjä lasipintoja käsitteleviä artikkeleita ja patenteja löytyy kirjallisuudesta ja näiden tunnettujen ratkaisujen pääasiallisena

tarkoituksena on vähentää pinnan kostutusta vedellä, jolloin sen likaantuminen esim. sateella vähenee.

Useimmiten tunnetuissa koostumuksissa polymeeri on liuotettuna hiilivetyyn tai  
5 alkoholiin, kuten heptaanisiin tai isopropanoliin, mistä syystä käsittely on tehtävä hyvin tuulettavissa tiloissa. Lisäksi pii- ja/tai fluoripitoiset polymeerit ovat luonnolle vieraita aineita, jotka eivät liukene veteen eivätkä helposti degradoidu luonnossa.

Tunnettua on käyttää pesu- ja puhdistusaineissa myös erilaisia nanopartikkeleita.  
10 Patenttihakemusjulkaisussa WO 01/32820 A1 on ehdotettu pinnoille levitettäväksi tensidipohjaisia pesu- ja puhdistusaineita, jotka sisältävät 5 - 500 nm:n kokoisia metallioksideja ja -sooleja 0,01 - 35 paino-%. Sopivia partikkeleita ovat julkaisun mukaan esimerkiksi piigeelit,  $Mg(OH)_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $TiN$ ,  $Al_2O_3$ -sooli,  $TiO_2$ -sooli. Julkaisun mukaisissa pesu- ja puhdistusaineissa oli edellä mainittujen partikkelien lisäksi 0,1 - 50  
15 paino-% tensidejä ja esimerkiksi kompleksinmuodostajia, hydrofiilisyyttä lisääviä aineita, kuten vesiliukoisia moniarvoisia alkoholeja, alkanolamiinia tai glykoleetteriä, veteen sekoitettavissa olevia orgaanisia liuottimia ja paksunnosaineina erilaisia polymeereja. Julkaisusta ei käynyt ilmi, mikä vaikutus eri partikkeleilla tai tensideillä oli pintaan.

20 Patenttihakemusjulkaisussa DE 102 01 596 A1 puolestaan kuvataan puhdistusaine, joka sisältää nanopartikkeleiden, kuten  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CoO_2$ ,  $AlOOH$  tai sekaoksidien vesi- tai alkoholidispersioita 0,1 - 10 p-%. Nanopartikkelit oli stabiloitu silaanilla, tensideillä, betaäinillä tai titaanidioksidin ollessa kyseessä, etanoliamiinilla, erityisesti dietanolamiinilla. Julkaisussa kuvataan titaanidioksidia, isopropanolia ja natrium-  
25 dodekylsulfaattia sisältävän koostumuksen ja titaanietanolamiinikompleksin valmistus. Seokset oli suodatettu 1  $\mu m$  suotimilla. Puhdistusainekoostumusta ehdotettiin käytettäväksi kovien pintojen, kuten esimerkiksi lasipintojen pesuun.

Patenttihakemusjulkaisussa WO 96/23051 on ehdotettu ikkunoiden pesussa käytettäväksi  
30 partikkelikooltaan alle 100 nm:n kokoista ja ominaispinnaltaan yli 150  $m^2/g$  anataasia. Titaanidioksidia ehdotettiin käytettäväksi koostumuksissa 0,1 - 5 paino-%. Esimerkin mukainen koostumus sisälsi isopropanolia, vettä, dispergaattoria ja 3 % 15 p-%:sta  $TiO_2$ -dispersiota. Koostumusta ehdotettiin käytettäväksi bakteerien hävitykseen ja fotolapetukseen puhdistusaineessa ja myös pyykinpesussa sekä valossa olevien pintojen

kunnossapitoon. Pinnoille ei kuitenkaan ilmeisesti jäänyt titaanidioksidikerrosta puhdistuksen jälkeen.

Hocken et al. (2003) ovat keskustelleet mahdollisuudesta käyttää titaanidioksidisooleja itsepuhdistuvissa pinnoissa. Näissä sooleissa titaanidioksidipartikkelien koko olisi 1 - 1000 nm. Julkaisussa kuvataan myös silikaattipohjainen koostumus, jossa titaanidioksidia oli 100 g:ssa koostumusta 30,32 g, vettä 44,58 g, ja jossa sidainoina oli Bctolin P35 (kaliumsilikaatti) 15,01 g ja Acronal 290 D (akrylaatti) 6,67 g.

10 Veteen dispergoituvan titaanidioksidin,  $\text{TiO}_2$ , käyttöä pesu- ja puhdistusaineissa jauhetun silikan  $\text{SiO}_2$  ja jauhemaisen saippuan ohella on ehdotettu patenttijulkaisussa US 2,428,317. Veteen dispergoituvan titaanidioksidin määrä pesu- ja puhdistusaineissa oli 10 - 20 paino -  
% . Titaanidioksidi toimi puhdistusaineessa vaahdon lisääjänä, öljyn ja rasvan absorboijana ja silikan hankausvaikutuksen vähentäjänä ja se pestiin pois puhdistettavalta pinnalta niin  
15 että pintaan ei jäänyt pigmenttikerrosta. Koska  $\text{TiO}_2$  oli seulottu 300 meshin seulalla, on todennäköistä, että suurin osa partikkeleista oli pigmenttääristä titaanidioksidia (kidekoko 220 nm), jolla on absorptiomaximi näkyvän valon alueella. Titaanidioksidia (0,1-2,0 p-%) on ehdotettu käytettäväksi myös kosmeettisissa ja puhdistavissa hampaslakoissa patenttihakemuskulkaisussa DE 197 22 596 A1.

20

Patenttihakemuskulkaisussa EP 0 314 050 A2 on vesisipohjaiseen geelityyppiseen tikso-  
trooppiseen automaattisen astiapesukoneen puhdistusaineeseen lisätty 0,5-5 p-% titaani-  
tai alumiinioksidia ehkäisemään filminmuodostusta pesun yhteydessä.

25 Patenttihakemuskulkaisussa WO 99/51345 on kuvattu fotokatalyyttinen koostumus, jossa fotokatalyyttinen tekijä on päällystetty kolloidisella piiidioksididispersiolla, jossa pii-  
partikkelit kykenevät sitoutumaan toisiinsa ja pintaan.

Pintojen pitompiaikaista suojaamista on pyritty kehittämällä itsepuhdistuvia pintoja,  
30 kuten ikkunalaseja, pellejä, silmälasia, seiniä jne. Pintojen itsepuhdistuvuus perustuu siihen, että suojattava pinta on erikoispinnoitettu titaanidioksidilla, joka toimii pinnoilla fotoaktiivisena aineena UV-alueella. Kun pinnoite altistuu auringon valolle, pinnoite reagoi kahdella tavalla. Ensinnä se hajottaa orgaanisen lian ja seuraavaksi sadevesi levittäytyy pinnalle kalvoksi huuhdeltuaan irtoaneen lian pois. Pinnoitteen fotokatalyyttinen prosessi

käynnistyy auringon ultraviolettisäteilystä. Tarkeänä etuna titaanidioksidin käytössä on sen hydrofiilisyyys. Markkinoilla on titaanidioksidiin perustuvia itsepuhdistuvia lasia esimerkiksi kaupanmilla Pilkington Activ<sup>TM</sup> ja Sun Clean®, Self-Cleaning Glass by PPG. Titaanioksidin ja myös muiden oksidien kuten ZnO, SnO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja FeO  
5 käyttöö pintojen suojaamisessa on kuvattu patenttihakemusjulkaisuissa EP 0816466 A1 ja EP 0869156 A1. Suojaamisessa käytetään etenkin titaanidioksidin kiteistä muotoa, anataasia, soolimuodossa. Suojattava pinta pinnoitetaan amorfisella titaanilla hydrolyysin avulla organotitaanisen yhdisteen esimerkiksi tetraetoksititaanin dehydroivalla polykon-  
densoinnilla. Tämän jälkeen pinta poltetaan 400 - 600 °C:ssa niin että amorfinen titaani  
10 saadaan muutettua kiteiseksi titaaniksi (anataasiksi).

Activ<sup>TM</sup> titaanidioksidikerros valmistetaan APCVD-menetelmällä kuumen lasin pintaan (tyypillisesti 615 °C) höyrystä, joka sisältää pääasiassa tyypeä kantajakaasuna ja seuraavia reaktiivisia ainoita: titaanitetrakloridia (kiehumislämpötila 50 °C) ja haponlähtönä, etyyli-  
15 asetaattia (kiehumislämpötila 35 °C). APCVD-menetelmässä titaanioksidifilmin käyttö on edullista, koska se on erityisen sopiva valmistettaessa suuria määriä pinnoitettua lasia. Lopullinen titaanioksidifilmin paksuus on tyypillisesti noin 15 nm. Silikonioksidi/ titaani-  
oksidipinnan kokonaispaksuus 4 mm:n lasin päällä on noin 45 nm. TiO<sub>2</sub>-pinnoitteen alla on SiO<sub>2</sub> pinnoite, jotta lasin Na ei tuhoa TiO<sub>2</sub>:n fotoaktiivisuutta korkeassa 615 °C lämpö-  
20 tilassa.

TiO<sub>2</sub> - pintoja voidaan valmistaa myös esimerkiksi sooli-geeliteknologialla (Shirthekeyan, 1995), kemiallisella kaasusta saostamisella (chemical vapor deposition) (Ha et al. 1997) magnetronisella sputteroinilla (dc reactive magnetron sputtering, RF reaction magnetron  
25 sputtering, mid-frequency magnetron sputtering) (Perry et al. 1997 ja Sugail et al. 1992), sähkökemiallisella saostamisella (electrochemical deposition) (Jang et al. 2001) tai plasmaspray päällystystekniikalla (Zhu et al. 1998).

Lasikeraamisen pinnan, kuten uunin, pinnoitusta TiO<sub>2</sub>:lla on ehdotettu patenttihakemus-  
30 julkaisussa EP 1 142 842 A1.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa ainakin joitain tunnettuun tekniikkaan liittyviä epäkohtia ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu ikkunalasien, kaakeleiden sekä muiden vastaavien kohteiden likaantumisen vähentämiseksi.

Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että nanokiteisen titaanidioksidin adhesio erilaisiin pintoihin, kuten lasi- tai keraamiseen pintaan, metallipintaan tai kankaaseen on niin suuri, että fysikaalisen käsittelynkin, kuten huuhtomisen, pyyhkimisen tai imuroinnin jälkeen, pintaan jää ohut suojaava kerros titaanidioksidia.

Keksintö voidaan toteuttaa siten, että valittu pinta käsitellään nanokiteistä titaanidioksidia sisältävällä koostumuksella. Koostumus levitetään veden avulla pinnalle tai koostumus sisältää valmiiksi sen verran vettä, että pinnalle levittäminen oimistuu. Tämän jälkeen pinnalta poistetaan tarpeen vaatiessa ylimääräinen nanokiteinen titaanidioksidi jollain sopivalla fysikaalisella menetelmällä. Jäljelle jäävä nanokiteinen titaanidioksidi muodostaa fotokatalyyttisen ja/tai likaa hylkivän kerroksen pinnalle.

Titaanidioksidia voidaan levittää pintaan sopivan apuvälineen ja veden avulla jauheena tai titaanidioksidista muodostetaan edullisesti veden kanssa seos, joka on jäykempi kuin vesidispersio, maalimainen.

Koostumus sisältää edullisesti titaanidioksidia sellaisena nanokiteiden ja agglomeraattien yhdistelmänä, että olennainen osa partikkelista vesiseoksessa sedimentoituu.

Koostumus muodostaa pinnalle hydrofiilisen suojakerroksen likaa vastaan. Aktivoituessaan valon vaikutuksesta koostumus toimii fotokatalyyttinä ja puhdistaa ilmaa.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle käytölle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 10 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Vaikka titaanidioksidikerroksen muodostaminen puhdistettavalle pinnalle on erittäin yksinkertaista, pinnat saadaan muutettua voimakkaan hydrofiilisiksi ja fotokatalyyttisiksi. Olemme voineet todeta, että käsittelyn jälkeen pinta pysyy itsepuhdistuvana 2 - 8 viikkoa ja hyvin voimakkaasti likaavissakin olosuhteissa 2 - 4 viikkoa.



Vastaavalla tavalla keksinnön avulla voidaan tehokkaasti vähentää ulkoilmalle tai muuten liikaavalle ympäristölle alttiina olevan alustan pinnan likaantumista yli puoleen. Käytettävä koostumus on vesipohjainen eikä se sisällä ympäristölle vieraita aineita tai vaarallisia kemikaaleja.

Keksinnön mukaisella koostumuksella käsitellyn auton takalasi sulaa talvella nopeammin kuin käsittelemätön takalasi. Käsitelty auto pysyy puhtaampana ja pesukertoja voidaan harventaa. Keittiö, pesuhuone ja muut tilat pysyvät puhtaampina ja pesukertoja voidaan vähentää noin puoleen. Keksinnon mukaista koostumusta on miellyttävää käyttää, koska se on liukasta, hajutonta, pölyämätöntä ja terveydelle ja ympäristölle vaaratonta.

Silmälasit pysyvät läpinäkyvinä lämpötilan vaihtuessa nopeasti, kuten saunaan mentäessä tai talvella lämpimiin sisätiloihin siirryttäessä.

Laajoja pintoja, kuten seiniä tai kattoa käsiteltäessä, huoneeseen saadaan ilmaa puhdistava kerros, koska eräs titaanidioksidin edullisista ominaisuuksista on sen kyky puhdistaa ilmaa. Tämä perustuu siihen, että titaanidioksidi hajottaa ilmasta valon avulla orgaanisia epäpuhtauksia. Valo virittää titaanidioksidin elektronin korkeammalle energiatasolle ja samalla muodostuu elektroniaukko, joka voi osallistua hapetusreaktioihin ympäristön kanssa.

Keksintöä voidaan käyttää myös esimerkiksi meluvallien käsittelyyn. Tällöin ne pysyvät pitempään puhtaina ja puhdistavat sen lisäksi ilmaa.

Koska titaanidioksidin tiedetään hajottavan karsinogeeniä, kuten formaldehydiä, haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC = volatile organic compounds), poistavan hajuja ja raikastavan ilmaa, koostumuksen käyttö erilaisten talon sisällä olevien pintojen kuten seinien ja kattojen käsittelyssä, on edullista. Lisäksi titaanidioksidin tiedetään tuhoavan taudinaiheuttajia, joten koostumuksen käyttö varsinkin keittiössä ja kylpyhuoneessa on edullista. Koostumuksen käyttö on edullista myös tiloissa, joissa säilytetään elintarvikkeita, ja joissa pitää poistaa haitallisia hajuja tai mikro-organismeja, kuten viinikellareissa, jää- tai kylmäkaappissa. Koostumus voidaan levittää joko säilytystilan seinille, kattuon tai säilytysastioihin tai niiden kansiin tai korkkeihin.

Koostumusta voidaan käyttää myös ilmanpuhdistimien suodatinlevyjen, tai suodatinkaiden käsittelyssä.

- 5      Keksinnön etuna on lisäksi se, että sitä voidaan käyttää alhaisessa lämpötilassa, kuten huoneen lämpötilassa tai ulkona yli 0 °C:n lämpötiloissa, ja normaalipaineessa. Lisäksi keksinnön käyttäminen on erittäin yksinkertaista. Tekniikan lausun mukaisissa titaanidioksidipinnoitusmenetelmissä, esim. ALE (Atomic layer epitaxy) saadaan lietty paksuisia TiO<sub>2</sub>-pinnoituksia, mutta lämpötila on tällöin 500 °C. Nyt esillä olevassa menetelmässä
- 10      TiO<sub>2</sub>-partikkelit on valmistettu sopivassa lämpötilassa ennen pinnoitusta ja pinnoitus voidaan tehdä halutussa lämpötilassa.

- Tunnetun tekniikan mukaisiin koostumuksiin verrattuna esillä olevan keksinnön edullisten suoritusmuotojen mukaiset koostumukset ovat käyttökelpoisia jauheena tai maaliainaisena,
- 15      jäykkyedeltään tiksotrooppisena vesiseoksena. Esillä olevissa koostumuksissa titaanidioksidista ei tarvitse valmistaa dispersioita tai sooleja. Koostumusten valmistamisessa käytetään edullisesti sellaisia titaanidioksidipartikkeleita, joista olennainen osa sedimentoituu vesiseoksessa. Esillä olevan keksinnön edullisissa koostumuksissa titaanidioksidin kidekoko on 3 – 200 nm. Näistä olennainen osa eli yli 50 % muodostaa edullisissa
- 20      koostumuksissa agglomeraatteja. Agglomeraattien koko on mieluiten yli 1 mikrometrin, mutta alle 30 mikrometriä, sopivasti 5 – 15 mikrometriä. Agglomeraattien esiintymisestä on se hyöty, että titaanidioksidijauhe tällöin pölyää vähemmän. Yllättävää keksinnössä on erityisesti se, että titaanidioksidi ei jauheenakaan käytettynä naarmuta käsiteltyjä pintoja.

- 25      Tunnetun tekniikan mukaisissa koostumuksissa on käytetty nanopartikkeleita, joista on muodostettu vesidispersioita tai sooleja. Esillä olevassa keksinnössä dispersioiden ja soolien on havaittu toimivan huonommin ja olevan hankalampia käyttää kuin paksumpien koostumusten. Lisäksi titaanidioksidin pitämiseen dispersioina tarvitaan yleensä apuaineita.

- 30      Nanopartikkeleita ei tarvitse esillä olevassa keksinnössä pinnoittaa ja tästä on sekin etu, että partikkelit toimivat tällöin mahdollisimman hyvin fotokatalyytteinä. Nanopartikkeleista ei esillä olevan keksinnön koostumuksissa tarvitse myöskään muodostaa komplekseja. Koostumuksen valmistuksessa ei tarvita korkeita lämpötiloja, eikä valmistus ole

monivaiheinen. Koostumuksessa ei välttämättä tarvita orgaanisia eikä epäorgaanisia sideaineita tai liuottimia, eikä dispergoitumisen apuaineita. Koostumuksessa ei tarvita myöskään välttämättä tensideitä, eikä alkoholeja, vaikka näistä ei toisaalta ole koostumuksessa haittaakaan.

5

Esillä olevan menetelmän avulla voidaan pintoja käsitellä useita kertoja tai paikata käsiteltyjä epätasaisiksi jääneitä alueita. Esillä olevan menetelmän avulla voidaan myös käsitellä tekniikan tason mukaisesti valmistettuja, mutta vioittuneita  $\text{TiO}_2$ -pinnoituksia.

- 10 Yleisen käsityksen mukaan pesuaineiden tulee olla emäksisiä, jotta niillä voitaisiin irrottaa erityisesti rasvamaista likaa. Tässä keksinnössä on kuitenkin yllättäen havaittu, että titaanidioksidijauhe veden avulla levitettynä tai vesipohjaisena maahmaisena seoksena irrottaa rasvamaista likaa erittäin hyvin.
- 15 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutus esimerkin avulla.

Esillä olevan keksinnön mukaan erilaisia pintoja käsitellään nanokiteisellä titaanidioksidilla käyttäen vettä apuna.

20

Keksintö toteutetaan edullisesti siten, että nanokiteistä titaanioksidia sisältävää koostumusta levitetään sopivan apuvälineen ja veden avulla käsiteltävälle pinnalle sellaisena konsentraationa, että pintaan jäävä kerros näkyy selvästi valkoisena. Sen jälkeen pinnasta poistetaan tarpeen vaatiessa ylimääräinen titaanidioksidi jollain fysikaalisella poistamis-

25 menetelmällä, kuten huuhtomalla vedellä, pyyhkimällä tai imuroimalla, kunnes titaanidioksidin aiheuttama valkoinen väri on poistettu pinnalta. Pintaan jää tällöin hyvin ohut, läpinäkyvä kerros titaanidioksidia, joka suojaa puhdistettua pintaa ja/tai toimii fotokatalyyttisesti.

30

Fysikaalisella poistamisella tarkoitetaan tämän keksinnön yhteydessä pyyhkimistä kankaalla, sienellä tai vastaavalla apuvälineellä, huuhtomista tai suihkuttamista vedellä, imuroimista, ravistamista tai tuulettamista. Fysikaalinen poistaminen ei saa olla liian rajua, eikä siinä saa käyttää teravia esineitä eikä liikaa hankaamista.

## 10

Nanokiteinen titaanioksidi voi olla titaanidioksidin kiteisistä muodoista kumpaa tahansa, anataasia tai rutiilia tai näiden ja amorfisen titaanidioksidin erilaisia yhdistelmiä. Edullisinta on anataasi, koska se adsorboi vettä ja hydroksyyli ryhmiä pintaansa paremmin kuin rutiili. Toisaalta rutiili toimii näkyvällä valolla paremmin kuin anataasi johtuen kiderakenteiden ja ns. kielletyn aukon energiaerosta. Kielletyn aukon energia kertoo minimienergian, joka valolla on oltava voidakseen aktivoida elektroneja liikkeeseen ja se energia on pienempi rutiililla kuin anataasilla. Fotokatalyyssissä on edullista, jos titaanidioksidin kidekoko on pieni ja sen ominaispinta suuri. UV-alueen ja näkyvän alueen raja on 400 nm. 400-700 nm on näkyvän valon alue ja UV-alue on alle 400 nm. Fluoresenssilampuista tulee jonkin verran myös UV-säteilyä. Pieni kide on fotokatalyyttisesti aktiivisempi kuin iso kide, koska kielletyn energiaeron koko suurenee ja pienemmät aallonpituudet voivat aktivoida fotokatalyyssin.

Mitä pienempi titaanidioksidin kide tai hiukkaskoko on, sitä läpinäkyvämpi on käsitellyn aikaansaama jälki. Sopiva kidekoko on noin 3 nm - 200 nm, edullisesti 10 - 100 nm, Edullisia ovat myös partikkelit, joiden kidekoko on 3 - 30 nm ja vielä edullisemmin 5 - 20 nm. Transparentilla TiO<sub>2</sub>:lla kidekoko on alle 30 nm ja absorptiomaximi on UV-alueella. Agglomeraatit, joita nanopartikkeleiden seassa edullisesti on, ovat kooltaan 1 - 20 mikrometriä, tyypillisesti 2 - 15 mikrometriä. Nanopartikkeleista agglomeraatteina on edullisesti yli 50 %, tyypillisesti 50 - 100 %, sopivasti 50 - 80 %.

Titaanidioksidikiteiden ominaispinta on edullisesti 20 - 300 m<sup>2</sup>/g, tyypillisesti 30 - 200 m<sup>2</sup>/g. Edullisia ovat myös ominaispinnat 50 - 150 m<sup>2</sup>/g ja 100 - 250 m<sup>2</sup>/g.

Ominaispinnat voidaan mitata BET-menetelmällä typpiadsorptiolla, kidekoko voidaan mitata röntgendifraktiomenetelmällä heijastuskuvion levenemästä Scherrerin yhtälöstä. Agglomeraattien osuus voidaan arvioida SEM-mikroskoopilla.

Partikkelikooltaan ja ominaispinnaltaan edullisia titaanidioksidipartikkeleita erityisesti ulkona käytettäväksi on anataasimuodossa oleva fotokatalyyttinen titaanidioksidi. Tällaista partikkelimuodossa olevaa fotokatalyyttisesti toimivaa titaanidioksidia voidaan valmistaa patenttihakemusjulkaisussa WO 03/082743 kuvatun mukaisesti.

- Jos koostumusta levitetään jauhemuodossa veden avulla, nanokiteiseksi titaanioksidiksi valitaan mieluiten pölyämätön titaanioksidi. Edullisia keksinnössä käytettäväksi ovat esimerkiksi Kemira Pigments Oy:ltä saatavissa olevat fotokatalyyttinäytteet PA, PRN ja ANX. PA-näyte on anataasia ja kidekooltaan noin 8 nm sekä ominaispinnaltaan noin 180 m<sup>2</sup>/g ja PRN näyte on rutiilia ja kidekooltaan 12 nm ja ominaispinnaltaan n. 100 m<sup>2</sup>/g. ANX:in kidekoko on noin 20 nm, ominaispinta noin 100 m<sup>2</sup>/g ja partikkelien koko keskimäärin 1,2 mikrometriä. Nämä tuotteet ovat edullisia myös happamuudeltaan käsin levitettäväksi. Jos titaanidioksidia käytetään vesiseoksena, sopiva on esimerkiksi kaupallisesti saatavissa oleva Degussa P25 (Degussa Hüls AG). P25:ssä on rutiilia 20 % ja anataasia 80 %. P25:ssä anataasi on kidekooltaan noin 20 nm ja rutiili noin 14 nm ja ominaispinta noin 54 m<sup>2</sup>/g. P25:n hiukkaskoko vedessä mitattuna on keskimäärin 1,2 mikrometriä. Laite, jolla mittaus on tehty on Master Sizer MS 20 ja mittaus perustuu laserdiffraktiomenetelmään.
- 15 Typpidopatut tai lisäaineilla, kuten dispergointiaineilla pintakäsitellyt titaanidioksidipartikkelit eivät toimineet esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä kovinkaan hyvin. Typpidopatuista partikkeleista jäi keltaista väriä eivätkä ainakaan jotkut dispergointiaineina käytetyt lisäaineet lähteneet kankaista kokonaan pesussa.
- 20 Joissain sovelluksissa jauheen tilalla voidaan käyttää puristeita, tabletteja tai sen tapaisia, jos koostumus levitetään halutulle pinnalle esimerkiksi vesisuihkun avulla, kuten esimerkiksi astianpesukoneissa. Jos levitys suoritetaan käsin ja kankaan avulla, jauhe on edullisempi ja tällöin titaanidioksidin lievästi hankaava vaikutuskin voidaan käyttää paremmin hyödyksi.
- 25 Koska titaanidioksidi toimii suojattavassa pinnassa fotokatalyyttinä, on suositeltavaa katalysoida käsitellyt pinnat sisätiloissa näkyvän valon avulla ja ulkona luonnon valon avulla. Fotoaktivointiin riittää sisällä noin 1 - 3 vrk, tavallisimmin 1 - 2 vrk. Ulkona fotoaktivointiin riittää kesällä 2 - 12 tuntia, tyypillisesti 3 - 5 tuntia, talvella 1 - 5 päivää, tyypillisesti 2 - 3 päivää.
- 30 Titaanidioksidia sisältävä koostumus voidaan levittää käsiteltävälle pinnalle kankaan, jonkin siivouksessa yleisesti käytettävän materiaalin, kuten chifonet (®)-liinan, sienen tai jonkin muun apuvälineen avulla. Kangas tai muu apuväline kastellaan veteen ja märkään

kankaaseentai muuhun apuvälineeseen otetaan titaanidioksidia sisältävää koostumusta. Käsiteltävää pintaa pyyhitään niin kauan, että pinta on selvästi valkoinen ja kunnes koostumus on levittynyt pinnalle mahdollisimman tasaaisesti kaikkialle. Sen jälkeen muodostunutta kerrosta ohennetaan huuhtelemalla vedellä niin kauan, että kerroksen vaaleus häviää. Ikkimalaseista, peileistä ym. pinnosta vaaleuden häviäminen havaitaan siitä, että pinta tulee läpinäkyväksi.

- Ulkotiloissa titaanidioksidia sisältävää pintaa huuhdotaan mieluiten vedellä. Vaihdochtoisesti ylimääräinen titaanidioksidi voidaan poistaa pyyhkimällä pelmeillä kankaalla tai imuroimalla käsitelty pinta. Esimerkiksi sisätiloissa kuivapyyhintä on suositeltavampaa, koska vettä ei voida sisätiloissa yleensä käsitellä yhtä huolettomasti kuin ulkotiloissa. Edullisinta huuhtelussa olisi käyttää tislattua vettä, jotta käsiteltyyn pintaan ei jäisi kalkkivanoja. Tavallista vettä käytettäessäkin tulos on kuitenkin riittävän hyvä.
- Maalattuja seinä, katto ym. laajoja pintoja voidaan käsitellä esimerkiksi siten, että titaanidioksidista muodostetaan veden avulla riittävän paksu, sopivimmin tiksotrooppinen seos. Tällaista seosta otetaan esimerkiksi maalaustelaan ja levitetään telan avulla käsiteltävälle pinnalle.
- Myös kankaita voidaan käsitellä titaanidioksidia sisältävällä koostumuksella. Tällöin koostumuksesta voidaan tehdä veden avulla tiksotrooppinen seos, jota voidaan levittää kankaalle esimerkiksi lastan avulla. Ylimääräinen titaanidioksidia sisältävä koostumus voidaan pyyhkiä, imuroida tai ravistella.
- Käyttökohteesta ja levitystavasta riippuu, onko ylimääräisen titaanidioksidin poistaminen pinnalta välttämätöntä.

Titaanidioksidia sisältävä koostumus sisältää nanokiteistä titaanidioksidia mieluiten vähintään niin paljon kuin tarvitaan tiksotrooppisen seoksen valmistamiseen. Vettä tarvitaan toisaalta periaatteessa vain sen verran, että seoksen levittäminen pinnalle on mahdollista. Koostumus sisältää nanokiteistä titaanidioksidia mieluiten yli 32 paino-%, mieluummin yli 35 paino-%, edullisesti 40 - 100 paino-%, edullisemmin 42 - 100 paino-%. Tiksotrooppinen seos sisältää tyypillisimmin 40 - 80 paino-%, sopivasti 42 - 70 paino-%, vielä sopivammin 42 - 60 paino-% titaanidioksidia. Koostumusta voidaan käyttää myös

## 13

100 painoprosenttisena titaanidioksidijauheena tai mukana voi olla vähän vettä, jolloin levittäminen pitää tehdä kostutetulla kankaalla, sienellä tai muulla apuvälineellä.

Käsiteltyyn pintaan muodostuva nanokiteisestä titaanidioksidista muodostunut kalvo on  
5 paksuudeltaan mieluiten 15 nm – 150 mikrometriä, mieluummin 15 nm – 100 mikrometriä, edullisesti 15 nm – 60 mikrometriä, edullisemmin 1 mikrometri - 10 mikrometriä, tyypillisesti 2 mikrometriä – 10 mikrometriä. Joissain käyttökohteissa edullinen voi olla kalvo, jonka paksuus on 15 nm -100 nm. Kerroksen paksuutta voidaan säädellä huuhtelemalla pintaa suuremmalla vesimäärällä, suihkuttamalla tai pyyhkimällä kuivalla kan  
10 kaalla, sienellä tai muulla apuvälineellä. Jos kerros on hyvin paksu etenkin pystysuoralla pinnalla, se voi lohkeilla. Ohuempi kerros pysyy paremmin pinnalla ja havaintojemme mukaan toimii kuitenkin fotokatalyyttinä ja tekee pinnan hydrofiiliseksi. Jos pinta on rosainen (esim. tiilipinta), paksumpikin titaadioksidikerros pysyy pinnalla. Jos käsiteltävä pinta on valkoinen tai jos titaanidioksidin valkoista väriä halutaan muuten käyttää hyväksi,  
15 voidaan pinnalle jättää paksumpi kerros.

Titaanidioksidikerroksen paksuus määrää helmiäispigmentin värin. Niinpä siivotessa syntynyt ohut kalvo heijastaa värejä samalla tavalla kuin tekniikan tason mukaisissa itsepuhdistuvassa ikkunassa oleva (15 nm) kalvo. Ohuissa kalvoissa heijastus on hyvin  
20 pientä.  $\text{TiO}_2$ -kalvo muodostuu partikkeleista ja kalvosta syntyy heijastus riippuen mistä kulmasta pintaa katsotaan.

Titaanidioksidia sisältävä tiksotrooppinen koostumus voidaan valmistaa sekoittamalla nanokiteistä titaanidioksia ja vettä painosuhteessa esimerkiksi 2:1. Kuten edellä on kuvattu  
25 koostumus voi olla tätä paksumpi ja titaanidioksidijauhetta voidaan käyttää sellaisenaan määrän kankaan tai muun apuvälineen kanssa levitettynä. Tiksotrooppinen, maalimainen koostumus sisältää titaanidioksidia suhteessa veteen edullisesti vähintään 0,7, edullisemmin vähintään 0,74, edullisimmin vähintään 0,8. Painoprosentteina ilmaistuna seos sisältää titaanidioksidia edullisesti vähintään 40 paino-%, vielä edullisemmin vähintään 43 paino-  
30 %. Sopivan maalimaisen seoksen valmistaminen riippuu titaanidioksidin ominaisuuksista ja käyttökohteesta, joten pienet tai suuremmat kuiva-ainepitoisuudet ovat mahdollisia. Seos voidaan valmistaa ja käyttää välittömästi tai sitä voidaan säilyttää ainakin muutamasta päivästä pariin viikkoon. Veden haihtuminen on hyvä estää tai korvata haihtunut vesi uudella.

Tiksotrooppisilla aineilla tarkoitetaan aineita, joiden viskositeetti alenee, kun niitä sekoitetaan ja palautuu hitaasti takaisin alkuperäiseen viskositeettiin, kun sekoitus lopetetaan.

5

Titaanidioksidia sisältävässä koostumuksessa voi olla mukana pieniä määriä muita aineita, esimerkiksi alkoholia, mutta ne eivät ole keksinnön toiminnalle välttämättömiä. Alkoholia voi olla 0,1 - 30 til-% veden määrästä, edullisesti 0,1 - 20 til-%. Alkoholeista sopivia ovat etenkin isopropanoli, etanoli tai metanoli.

10

Titaanidioksidia sisältävässä koostumuksessa voi olla mukana myös ei-ionisia, anionisia, amfoteerisiä tai kationisia tensideitä tai näiden seoksia. Tensidit eivät kuitenkaan ole koostumukselle mitenkään välttämättömiä. Tensidien määrä esillä olevan keksinnön mukaisissa koostumuksissa voi olla 0,1 - 25 paino-%, sopivasti 0,1 - 15 paino-%.

15

Koostumus voi sisältää myös yhtä tai useampaa seuraavista aineista: entsyymeitä, valkaisuaineita, pH:n säätöön soveltuvia aineita, stabiloivia aineita, sideaineita, hajusteita, fluoresoivia aineita, väriaineita, antistaattisia ja/tai antimikrobisia aineita, säilöntä - ja homeenestoaineita, vaahdonestoaineita tai joissain tapauksissa sopivia dispergointiaineita.

20

Keksinnön edullisten sovellusmuotojen mukaisissa koostumuksissa on titaanidioksidia ja vettä vähintään 75 paino-% ja muiden aineiden osuus näin ollessa edullisesti alle 25 paino-%.

25

Koska koostumuksessa käytetään hyväksi titaanidioksidin omaa kykyä sitoutua pintaan, sideaineiden lisääminen koostumukseen ei ole tarpeellista. Niiden määrä onkin edullisesti alle 22 paino-%, edullisemmin alle 15 paino-%, vielä edullisemmin alle 10 -paino-%.

30

Koostumus voi sisältää myös muuta hydrofiilisiä aineita kuin titaanidioksidia, kuten esim. bariumsulfaattia tai esim. hydrofiilisiä epäorgaanisia oksideita, kuten piidioksidi, tinaoksidi, sinkkioksidi, rautaoksidi, seryumoksidi jne.. Näitä yhdisteitä on koostumuksessa mieluiten alle 15 p-%, edullisesti alle 10 p-%, edullisemmin alle 5 p-%.



## 15

Hydrofiilisyyttä lisääviä aineita ei esillä olevaan koostumukseen ole välttämätöntä lisätä, koska titaanidioksidi on jo itse erittäin hydrofiilinen.

5 Täyteaineita, kuten fosfonaattia, zeoliittia tai vastaavia aineita voidaan lisätä koostumukseen, mutta niiden lisääminen esillä olevan keksinnön mukaisiin koostumuksiin ei ole välttämätöntä.

10 Titaanidioksidijauheen havaittiin juoksevan vedessä lähes yhtä hyvin kuin jauheena. Titaanidioksidijauheen valuvuus on siis hyvä. Vaikka  $\text{TiO}_2$  on pohjalla vesilietteen seistessä, se sekoitettaessa tai ravistaessa sekoittuu tasaiseksi dispersioksi. Se ei siis paakkuunnu pohjalle. Lisäaineet ja tasainen dispersio eivät sikäli ole välttämättömiä.

15 Vesihakaiseksi käsiteltyä pintaa voidaan tarvittaessa pyyhkiä vedellä ja pehmeällä kankaalla. Käsitellyn pinnan hankaamista ja naarmuttamista tulee kuitenkin välttää. Pinnan käsittely on helppo uusaa, sillä uusi käsittely ei edellytä työlästä edellisen käsittelyn hiomista. Pintaa voi aina myös paikata tarpeen mukaan, lisäämällä  $\text{TiO}_2$  niihin kohtiin, joista se hävinnyt.

20 Titaanidioksidikoostumuksella on edullista käsitellä etenkin lasipintoja, kuten ikkunalaseja ja peilipintoja. Edullista on esimerkiksi käsitellä auton ikkunat, sivupeili ja takalasi. Tuulilasien titaanidioksidikalvoa ei ole edullista laittaa lisäheijastusten takia. Lisäetuna auton sivupeilin käsittelyssä on se, että pinta ei huuertu yhtä voimakkaasti kylmällä säällä kuin käsittelemätön peilipinta. Käsitelty auton sivuikkunat puolestaan sulavat huomattavasti nopeammin kuin käsittelemättömät sivuikkunat.

25 Myös silmälaseja, myös muovisia, voidaan käsitellä keksinnön mukaisella koostumuksella. Titaanidioksidikoostumus muodostaa silmälasien pintaan kerroksen, joka vähentää niiden lämmön lämpötilan vaihtuessa nopeasti, kuten esimerkiksi saunassa.

30 Keksinnön mukaisilla koostumuksilla voidaan käsitellä muovipintoja, esimerkiksi liesi tuuletin, keraamisia tai lasikeraamisia laattoja, kuten kylpyhuoneen ja keittiön kaakeli-laatat, metallipintoja, kuten astianpesukoneen metallipinta ja leivinuuni, sekä maalattuja seiniä ja kattoja.

Titaanidioksidia on pyritty tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuissa lisäämään erityisesti epäorgaanisiin maaleihin, koska titaanidioksidi kykenisi poistamaan pinnoilta haihtuvan haitallisen formaldehydin. Kun titaanidioksidi sekoitetaan maaliin, titaanidioksidi ei välttämättä jää maalan pinnalle, vaan jää maalin sisään. Siellä se ei ole ilman kanssa tekemisissä. Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä maalattu pinta käsitellään titaanidioksidia sisältävällä koostumuksella ja tällöin pinta on ilman kanssa tekemisissä. Vaikka käsitelystä pinnasta voi lähteä jonkin verran titaanidioksidia pyyhittäessä tai esimerkiksi vaatteisiin seinään nojattaessa, titaanidioksidin saa pois pesemällä, eikä titaanidioksidi ole mitenkään terveydelle vaarallista tai muuten haitallista.

10

Erilaisiin pintoihin on tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuissa (WO 99/51345) sidottu fotokatalyyttejä piipohjaisten yhdisteiden avulla. Esillä olevassa keksinnössä on havaittu, että titaanidioksidin sitominen kankaaseen ei ole mitenkään välttämätöntä, vaan titaani-dioksidikerros voidaan levittää kankaalle maalimaisena vesiseoksena esimerkiksi lastauksella. Ylimääräinen titaanidioksidikerros voidaan poistaa pyyhkimällä tai kevyesti ravistelemalla.

15

Yleisesti ottaen keksinnön mukaisilla koostumuksilla voidaan käsitellä eri materiaaleja olevia pintoja, kuten lasi, keramiikka, posliini, ruostumaton teräs, kupari, messinki, tina, kromi, nikkeli, alumiini, emali, muovi, akryyli, käsitelty puu (esim. lakattu, maalattu, öljytty), marmori, tiili, vuolukivi, lasikuitu, valumarmori, emaloitu teräslevy, maalattu teräslevy, erilaiset kankaat.

20

Keksinnön mukaisilla koostumuksilla voidaan käsitellä erilaisia ei-eläviä pintoja, jotka ovat alttiita hapelle ja hionnon valolle tai keinovalolle.

25

Keksinnön mukaista koostumusta voidaan käyttää myös esimerkiksi seuraavien pintojen käsittelyyn: astiat, tiskipöydät ja -altaat, hanat, keittiökaapistot, jääkaapit, liedet, kerämiset liesitasot, uunit, uunipellit, mikrouunit, grillit, kylpyhuoneen kalusteet, kaakelit, klinkkerit, ikkunat, sälekaihtimet, akustiset paneelit, tilaerotuseinät, huonekalut, koriste-esineet, korut, pokaalit, verhot, kangastapetit jne.

30

Koostumus soveltuu myös esimerkiksi polkupyörien, moottoripyörien, autojen, matkailuvaunujen, veneiden, puutarhakalusteiden, lenkkikenkien, suksien, jne. puhdistukseen.

- 5 Erityisen edullista keksinnön mukaisella koostumuksella on käsitellä erilaisia julkisten tilojen, kuten koulut, päiväkodit, virastot, sairaalat, ravintolat, hotellit, kaupat jne, pintoja.

#### Esimerkit

10

#### Esimerkki 1

- Likaisia vaaleita kaakeleita pestiin kaupallisilla pesuaineilla: nestemäisellä Pirkka hankausnesteellä, VIM Cream originalilla, Sampo-jauheella, Degussan P25:llä, Kemira Pigments Oyn FINNTi S 140:llä, ANX type A:lla sekä fotokatalyyttinäytteellä PA.
- 15 Kaikki pesu- ja puhdistusaineet pesivät kaakelit puhtaaksi. Puhdistuksessa käytettiin chifonet®-liinoja. Nestemäiset aineet tuoksuivat ärsyttävästi ja valuivat. Sampo levittyi hyvin ja pesi hyvin, mutta purkissa oleva jauhe paakkuuntui käytössä. Finnti S140 levittyi huonosti, mutta puhdisti hyvin kovan hankaamisen ansiosta. ANX levittyi hyvin ja puhdisti
- 20 hyvin, haittana oli peittävä valkoisuus. P25 kostui aluksi huonosti, mutta pesi lopulta hyvin. P25:ssä oli peittävää valkoisuutta. Fotokatalyyttinen anataasi PA oli miellyttävää käyttää, sillä se levittyi pinnalle erittäin hyvin sekä pesi hyvin. Fotokatalyyttisen anataasijauheen puhdas valkoinen väri ja pehmeys tekivät siivouksesta miellyttävän.

#### 25 Esimerkki 2

- Fotokatalyyttisen anataasinäytteen PA tehokkuutta puhdistuksessa testattiin levittämällä näytettä jauheena vedessä kostutetun kankaan avulla seuraaville pinnoille: liesitaso, vaaleat kaakelit, tumman siniset kaakelit, jääkaapin ja kylmäkaapin pinnat ja ovi, kupariset
- 30 ovenkahvat, keittiökaappien pinnat ja ovet, keittiötuolit, suihkukaappi, keittiötaso, maalatut seinät, tiskikoneen pinnat, lautaset, joissa kiinnijäänyttä ruokaa, suihkukaappi sisältä ja ulkoa, pesualtaat ja akvaario. Hankaamista tarvittiin vain pinttyneimmän lian irrottamiseen. Kun tuloksia arvioitiin asteikolla 1 – 5 (1= huonoin tulos, 5= paras), puhdistus-

tulos oli luokkaa 4 – 5, paitsi niissä tapauksissa, joissa lika oli hyvin pinttynyttä. Tällöin jouduttiin hankaamaan likaa enemmän. Puhdistustulos oli luokkaa 2 – 4.

### Esimerkki 3

5

Vaalea pöytätekstiili likaantui kynttilöiden aikaansaamasta noesta. Tekstiiliä pestiin PRN-jauhenäytteellä. Pyyhinkangas kostutettiin vedellä ja sen jälkeen jauhossa. Tahrakohtaa hinkattiin pyyhinliinalla ja käsittelyn vaikutuksesta tumma kynttilän aiheuttama väri irtosi tekstiilistä.

10

### Esimerkki 4

Fotokatalyyttisen anataasi-näytteestä PA valmistettiin pasta, joka sisälsi:

15	I	20 g titaaniidioksidia	10 ml vettä (67 p-%)
	II	20 g ”	25 ml vettä (44 p %)
	III	20 g ”	27 ml vettä (43 p-%)
	IV	20 g ”	yli 27 ml vettä (alle 43 p-%)
	V	5 g ”	4 ml vettä (55 p-%)

20

Todettiin, että seokset I – III muodostivat tiksotrooppisen seoksen, kun taas seos IV ei enää muodostanut tiksotrooppista seosta.

### Esimerkki 5

25

Esimerkissä 4 valmistettuja tiksotrooppisia seoksia levitettiin maalatulle seinälle lastan avulla. Ylimääräinen koostumus poistettiin pyyhkimällä pehmeällä kankaalla. Seinään jäi ohut kerros titaaniidioksidia. Jos seinää siveli kädellä, käteen tuli valkoinen pinta, mutta muuten kerros pysyi seinässä hyvin.

30

**Esimerkki 6**

- Esimerkissä 4 valmistettuja tiksotrooppisia seoksia levitettiin verhojen pintaan lastan avulla. Verhoja tullaletettiin voimakkaasti, mutta verhojen pintaan jäi kuitenkin ohut kerros titaanidioksidia. Kun verhot pestiin runsaalla vedellä, titaanidioksidikerros saatiin pois.

**Esimerkki 7**

- Esimerkissä 4 valmistettuja tiksotrooppisia seoksia levitettiin telttakankaan pinnalle. Kerrosta ohennettiin imuroimalla kuivunutta titaanidioksidikerrosta. Imuroinnin jälkeen telttakankaan pintaan jäi ohut kerros titaanidioksidia.

**Esimerkki 8**

- Esimerkissä 4 valmistettuja tiksotrooppisia seoksia levitettiin ilmanpuhdistimen suodatinkankaan pinnalle. Ylimääräinen titaanidioksidi irrotettiin kevyesti ravistelemalla. Sen jälkeen pintaan jäi ohut kerros titaanidioksidia.

**References**

- Fujishima, A. K. Hashimoto, T. Watanabe: *TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Fundamentals and Applications* (BKC, Inc., Tokyo Japan 1999). Shirthikeyan, M.: *Nanostructured Mater.* Vol. 5, (1995), p. 33.
- Ha, H., Nam, S., Lim, T., Oh, I. Hong, S.: *Journal of Membrane Science* Vol. 111 (1997), p. 82.
- Hocken, J. and Proft, B. Clean surfaces by utilization of the photocatalytic effect. [www.Saatchtleben.de/publications](http://www.Saatchtleben.de/publications) (2003).
- Perry, F., Billard, A., Frantz, C.: *Surface Coating Technology* Vol. 94 (1997), p. 681.
- Sugail, M.H, Rao, G.M. and Mohan, S.: *J. Appl. Phys.* Vol. 71 (1992), p. 1421.
- Jang, M., Kim, S.K., Oh, H.J., Lee, J.H., Chi, C.S.: *Korea Journal of Materials Research* Vol. 11 (2001), p. 61.
- Zhu, Y, Huang, M, Huang, J. and Ding, C.: *J. Therm. Spray Technol.* Vol. 8 (1998), p. 219.

20

L 2

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pinnan käsittelymiseksi titaanidioksidilla, tunnettu siitä, että
- pinta käsitellään koostumuksella, joka sisältää nanokiteistä titaanidioksidia, ja
  - 5 - koostumusta käytetään jauheena tai vesiseoksena, jossa titaanidioksidin kuiva-ainepitoisuus on yhtä suuri tai suurempi kuin pitoisuus, jossa seos muuttuu tiksotrooppiseksi, ja jossa titaanidioksidin omaa kykyä sitoutua pintaan käytetään hyväksi,
- 10 jolloin koostumus pinnalle levitettynä fysikaalisen poistamisen jälkeenkin pysyy pinnalla muodostaen fotokatalyyttisen ja/tai likaa hylkivän kerroksen käsitellyn pinnan päälle.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että titaanidioksidi on koostumuksessa partikkeleina, joista olennainen osa kykenee sedimentoitumaan veteen.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koostumuksessa titaanidioksidikiteistä yli 50 % on agglomeraatteina.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koostumuksessa titaanidioksidin kidekoko on 3 – 200 nm.
- 20 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että titaanidioksidin ominaispinta on 20 – 300 m<sup>2</sup>/g.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että
- 25 koostumus sisältää nanokiteistä titaanidioksidia yli 32 p-%.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koostumuksessa nanokiteisen titaanidioksidin ja veden määrä on yhteensä yli 75 paino-%.
- 30 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että koostumus sisältää yhtä tai useampaa seuraavista: bariumsulfaattia, hydrofiilisiä epäorgaanisia oksideita, kuten tinaoksidi, sinkkioksidi, rautaoksidi.

21

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsiteltävä pinta on hapelle ja luonnon valolle tai keinovalolle alttiina oleva ei-elävä pinta.

- III. Nanokiteisen titaanidioksidin käyttö jauheena tai miksoitrooppisena vesiseoksena  
5 pintojen käsittelyyn käyttäen hyväksi titaanidioksidin omaa kykyä sitoutua pintaan.

22

L3

## (57) Tiivistelmä

- Esillä oleva keksintö koskee menetelmää pinnan käsittelemiseksi koostumuksella, joka sisältää nanokiteistä titaaniidioksidia. Koostumusta voidaan käyttää jauheena tai
- 5 tiiksooropplisena vesiseoksena. Koostumus pysyy fysikaalisen poistamisen, kuten huuhtelemisen tai pyyhkimisen jälkeenkin pinnalla muodostaen fotokatalyyttisen ja/tai likaa hylkivän kerroksen käsitellyn pinnan päälle.



From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SEPPO LAINE OY  
Itämerenkatu 3 B  
FI-00180 Helsinki  
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 17 March 2005 (17.03.2005)	
Applicant's or agent's file reference KARVI 1 PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/FI05/000008	International filing date (day/month/year) 05 January 2005 (05.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 07 January 2004 (07.01.2004)
Applicant KARVINEN, Saila	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
07 January 2004 (07.01.2004)	20040011	FI	16 March 2005 (16.03.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Giffo Schmitt Beate

Facsimile No. +41 22 338 87 20  
Telephone No. +41 22 338 9241